

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 03084858  
PUBLICATION DATE : 10-04-91

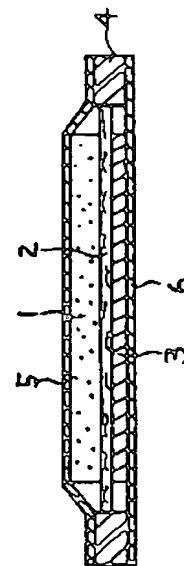
APPLICATION DATE : 28-08-89  
APPLICATION NUMBER : 01218595

APPLICANT : TOSHIBA BATTERY CO LTD;

INVENTOR : TERAOKA HIROHITO;

INT.CL. : H01M 4/50 H01M 6/16

TITLE : MANUFACTURE OF ORGANIC  
SOLVENT CELL



ABSTRACT : PURPOSE: To maintain the discharge performance and to improve the preservation property by using a manganese dioxide including sodium less than 0.1wt.% as impurity as an active substance, and a positive electrode body regulated to have the pH value after preparing the positive electrode paste 5~10.

CONSTITUTION: Sodium as the impurity in the manganese dioxide is neutralizing-processed to make less than 0.1wt.%, and furthermore, a positive electrode composite paste is prepared in the scope of pH5~~pH10, it is spread and dried, and a positive electrode body 1 is prepared. And the positive electrode formation 1 is arranged on a positive electrode terminal plate 5, then a negative electrode made by pressing and attaching a negative electrode lithium to a negative electrode terminal plate 5, and the positive electrode are opposed each other and laminated through a separator 2, and the periphery of the positive electrode terminal plate 5 and the negative electrode terminal plate 6 is closely sealed with an insulating sealing body 4, to manufacture a flat organic solvent cell A. Consequently, an organic solvent cell of an excellent discharge performance and an excellent preservation property can be obtained.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

平3-84858

⑬ Int.CI.<sup>5</sup>

H 01 M 4/50  
6/16

識別記号

序内整理番号

Z 8222-5H  
8222-5H

⑭ 公開 平成3年(1991)4月10日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 有機溶媒電池の製造法

⑯ 特願 平1-218595

⑰ 出願 平1(1989)8月28日

⑱ 発明者 花房 総一 東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社内

⑲ 発明者 寺岡 浩仁 東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社内

⑳ 出願人 東芝電池株式会社 東京都品川区南品川3丁目4番10号

明細書

1. 発明の名称

有機溶媒電池の製造法

2. 特許請求の範囲

二酸化マンガンを正極活物質とし、黒鉛を導電剤として用いた混合物に、培粘剤としてポリアクリル酸、結着剤としてポリテトラフロロエチレンのディスパージョンを加え、正極合剤ペーストを形成し、乾燥、加圧成形して正極体を形成し、この正極体に負極活物質としてリチウムと有機溶媒電解液を組合せる有機溶媒電池の製造法において、

該二酸化マンガン中の不純物としてのナトリウムが0.1重量%以下となるよう中和処理し、さらに、上記正極合剤ペーストをpH5～pH10の範囲に調製し、乾燥して正極体を形成することを特徴とする有機溶媒電池の製造法。

3. 発明の詳細な説明

【発明の目的】

(産業上の利用分野)

本発明は二酸化マンガンを正極活物質とする有機溶媒電池の正極体の製造法に関するものである。

(従来の技術)

近年、炭酸プロピレン、1,2-ジメトキエタンのような有機溶媒に電解質を溶解せしめた溶液を電解液とする有機溶媒電池が広く電子機器に使われてきている。なかでも、電子卓上計算機、電子腕時計、ICカードなどの電子機器の小型化、薄型化に伴なって極めて薄く、しかも信頼性の高い有機溶媒電池が強く求められている。

従来の有機溶媒電池の正極に用いられる二酸化マンガンの製造方法は、電解法すなわち二酸化マンガン鉱石を焙焼した後、硫酸で処理して硫酸マンガンとし、これを電気分解して二酸化マンガンを製造していた。上記方法で製造された二酸化マンガンは、硫酸を中和し、pH調整を行う目的で、最終工程で水酸化ナトリウムで中和処理していた。有機溶媒電池に用いられる正極は、上記二酸化マンガンと、導電剤として黒鉛とを混合し、さらに

特開平3-84858 (2)

増粘剤としてポリアクリル酸と接着剤としてポリテトラフロロエチレンを加え、正極合剤ペーストとした後、乾燥し加圧成形を行って製造していた。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、前記の電解法により製造した二酸化マンガンを正極活物質として有機溶媒電池に用いた場合、その貯蔵特性、主に高温貯蔵における容量劣化が著しく表われる現象を生じた。この原因は次の様に考えられている。上記二酸化マンガン中には製造時の最終工程すなわち中和、pH調整工程において水酸化ナトリウムを使用しているため、ナトリウムが不純物として存在していた。このナトリウムは電池内で電解液中に遊離し、電池貯蔵期間中に負極のリチウム表面にナトリウムが析出し、放電時のリチウム反応を妨げ、放電容量の劣化を招いていた。

本発明は不純物として含まれるナトリウムの量が0.1質量%以下の二酸化マンガンを用いること、さらに正極製造工程における正極合剤ペーストを

ましい。すなわち、中和pH調整時に水酸化ナトリウム以外のアンモニア等の中和剤を用いた二酸化マンガンは、二酸化マンガン鉱石中に元来含まれている不純物としてのナトリウムが1.0質量%以下であれば充分に活物質として使用できる。

また、上記二酸化マンガンを用いて正極合剤ペーストを調製する時のpH値は5～10であることが望ましい。この理由はpH値が5未満であると、正極合剤ペーストの増粘剤としてのポリアクリル酸が十分に効かず、活物質の二酸化マンガンと導電剤の黒鉛との混合が均一でなくなるため、放電時の二酸化マンガンの反応が不均一になり、放電容量の低下を招く原因となる。また、pH10を越えると、正極合剤ペーストが硬くなり導電電池の場合は正極端子板に均一に塗布することが困難となり、不適当である。

また、前記正極合剤ペースト調製時のpH調整は水酸化リチウムで行なうことが望ましい。この理由は用いられるpH調整剤は最終的に正極体中に残存するため、水酸化ナトリウム等の負極リチウム

pH 5～pH10の範囲で調製すること、並びに正極合剤ペーストのpH調整に水酸化リチウムを用いることで、前記問題点を解決し、貯蔵、放電特性に優れた有機溶媒電池を提供するものである。

(発明の構成)

(課題を解決するための手段)

本発明は、二酸化マンガンを正極活物質として、黒鉛を導電剤として用いた正極混合物に、増粘剤としてポリアクリル酸、接着剤としてポリテトラフロロエチレンのディスバージョンを加え、正極合剤ペーストを形成し、乾燥及び加圧成形して正極体を形成し、正極体に負極活物質としてリチウムと、有機溶媒の電解液とを組合せる。有機溶媒電池の製造法において、該二酸化マンガン中の不純物としてのナトリウムが0.1質量%以下となるよう中和処理し、さらに、正極合剤ペーストをpH 5～pH10の範囲に調製し、塗布乾燥して正極体を形成する有機溶媒電池の製造法である。

本発明に用いる活物質である二酸化マンガンは、その製造工程中にナトリウム混入の無いことが望

とは異なる金属を含む化合物例えは水酸化ナトリウムを用いた場合、貯蔵期間中にリチウム表面にナトリウム等が析出し、容量劣化を招く恐れがある。しかし水酸化リチウムを用いた場合、負極リチウム表面に析出する物質は同じリチウムであり、容量劣化を招く可能性は少ない。

(作用)

本発明によれば正極活物質に不純物として含まれるナトリウム量が0.1質量%以下の二酸化マンガンを用いること、さらに前記二酸化マンガンを用いて正極合剤ペーストをpH 5～pH10の範囲で調製すること、次に望ましくは前記pH調整を水酸化リチウムを用いて行うことにより、放電特性、貯蔵特性の優れた有機溶媒電池を提供する事が可能となる。

上記正極合剤ペーストをpH 5～pH10にすると、増粘剤の分散が促進され、小量の増粘剤で必要粘度が得られるため、導電性が向上し、さらにpH調整を水酸化リチウムを用いれば、不純物による負極リチウムの腐食を減少せしめることができる。

### 特開平3-84858 (3)

#### (実施例)

以下本発明の実施例を説明する。

#### 実施例

まず、二酸化マンガンの製造時における中和pH調整工程をアンモニアを用いて行い、不純物のナトリウムが0.05重量%とした二酸化マンガン90重量%と、黒鉛10重量%の混合物を、ポリアクリル酸1重量%並びにポリテトラフルオロエチレン2重量%を水に分散した溶液に混合し、水酸化リチウムをベースト調製後のpH値が5になる様に加え、粘稠性の正極合剤ペーストを製造した。

次いで、該正極合剤ペーストを基体シート上に定形に塗布し、乾燥後加圧成形することにより、外形寸法20mm×20mm、厚さ0.3mmの正極成形体(1)を製造した。

さらに、該正極成形体(1)を250℃で3時間乾燥し、外形寸法35mm×35mm、厚さ0.03mmのステンレスからなる正極端子板(5)に収した。次に、前記正極と負極端子板(6)に負極リチウム(3)を圧着した負極を、セバレータ(2)を介して対向して

よく、正極合剤ペースト調製時pH4であった比較例Bはよくなかった。また60℃、30日貯蔵後では二酸化マンガン製造時水酸化ナトリウムで中和した0.2重量%のナトリウムを不純物として含んだ二酸化マンガンを用いた従来例電池Cは貯蔵で特に容量劣化が著しい。これはリチウム表面にナトリウムが析出したためである。

#### [発明の効果]

以上詳述したことごとく、本発明は不純物としてナトリウムが0.1重量%以下の二酸化マンガンを活物質に用い、さらに正極合剤ペースト調製後のpH値が5~10になるように調整する工程を通じて製造された正極体を用いることにより、放電特性の維持並びに貯蔵特性の向上に関して顕著な効果が得られる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明によりなる扁平型有機溶媒電池の断面図、第2図は製造直後の20℃~30kΩの逆流放電比放電図、第3図は60℃、30日貯蔵後の同上放電比放電図である。

被覆し、絕縁封口体(4)で正極端子板(5)負極端子板(6)との周辺を密封口して、厚さ0.5mmの本発明による扁平型有機溶媒電池Aを製造した。

#### 比較例

前記正極合剤ペースト調製時のpH値が4になるようにした以外、実施例と同様な方法で同型扁平型有機溶媒電池Bを製造した。

#### 従来例

前記二酸化マンガンの電気分解生成工程で中和pH調整に水酸化ナトリウムを用いて製造した不純物のナトリウムが0.2重量%含まれる二酸化マンガンを用い、正極合剤ペースト調製時のpH調整を行わなかった以外、実施例と同様な方法で同型扁平型有機溶媒電池Cを製造した。

しかして本実施例、比較例、従来例について、それぞれ100個評価し、20℃~30kΩ逆流放電並びに60℃、30日貯蔵後の20℃~30kΩ逆流放電を行い、各放電曲線の平均値を第2図、第3図に示した。

この結果、初期放電で本発明の実施例電池Aが

1…正極成形体 2…セバレーター  
3…負極リチウム 5…正極端子板

#### 特許出願人の名称

東芝電池株式会社

代表者 笹倉 邦



特開平3-84858 (4)

